

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-344982

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl. G03C 11/08
G03F 1/08
G03F 1/14

(21)Application number : 2002-155014 (71)Applicant : NIPPON PAPER INDUSTRIES CO LTD

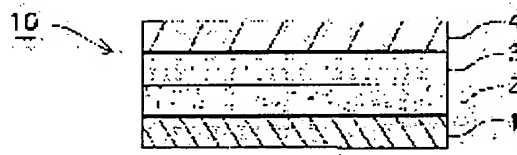
(22)Date of filing : 29.05.2002 (72)Inventor : SAKUMA MAKOTO
NAGASHIMA KAZUO
TAKADA TOSHIHIKO

(54) PHOTOGRAPHIC EMULSION SURFACE PROTECTIVE LAYER TRANSFERRING SHEET, METHOD FOR FORMING PHOTOGRAPHIC EMULSION SURFACE PROTECTIVE LAYER AND PHOTOMASK WITH PROTECTIVE LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photographic emulsion surface protective layer transferring sheet and a photomask with a protective layer excellent in surface releasability even after long-term continuous use and excellent also in scuffing resistance.

SOLUTION: The photographic emulsion surface protective layer transferring sheet 10 is obtained by stacking a photographic emulsion surface protective layer 2 containing an ionizing radiation-curable resin composition and an adhesive layer 3 consisting of a thermosetting resin and an ionizing radiation-curable resin composition containing a monofunctional acrylate having a hydrophilic group in order on the release-treated surface of a transparent support 1 having releasability and further sticking a cover sheet 4 to the adhesive layer 3. The photographic emulsion surface protective layer contains an ionizing radiation-curable resin as a release agent, based on a silicone copolymer having a block copolymerized moiety and a graft



copolymerized moiety in its molecular structure and containing siloxane in at least one of the backbone chain and a branch chain.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-344982

(P2003-344982A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 C	11/08	G 0 3 C	11/08
G 0 3 F	1/08	G 0 3 F	1/08
	1/14		1/14
			E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-155014(P2002-155014)

(22) 出願日 平成14年5月29日 (2002.5.29)

(71) 出願人 000183484

日本製紙株式会社

東京都北区王子1丁目4番1号

(72) 発明者 佐久間 真

埼玉県東松山市東平1551 日本製紙株式会
社東松山事業所内

(72) 発明者 永島 和夫

埼玉県東松山市東平1551 日本製紙株式会
社東松山事業所内

(74) 代理人 100113343

弁理士 大塚 武史

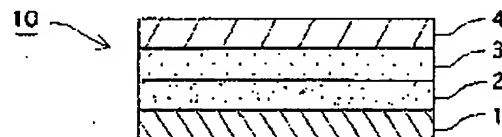
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 写真乳剤面保護層転写シート及び写真乳剤面保護層の形成方法並びに保護層付きフォトマスク

(57) 【要約】

【課題】長期連続使用しても表面離型性に優れると共に耐傷性にも優れた写真乳剤面保護層転写シート及び保護層付きフォトマスクを提供する。

【解決手段】 離型性を有する透明支持体1の離型処理面上に、順に高放射線硬化型樹脂組成物を含有する写真乳剤面保護層2、親水性基を有する単官能アクリレートを含む高放射線硬化型樹脂組成物および熱硬化性樹脂からなる接着層3を積層し、さらにカバーシート4を貼り合わせた写真乳剤面保護層転写シート10である。上記写真乳剤面保護層は離型剤として、分子構造中にブロック共重合部分とグラフト共重合部分とを有し且つ幹鎖及び枝鎖の少なくとも一方にシロキサンを含むシリコン共重合系高放射線硬化型樹脂を含有する。



(2)

特開2003-344982

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 能型性を有する透明支持体の離型処理面上に、順に電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する写真乳剤面保護層、親水性基を有する単官能アクリレートを含む電離放射線硬化型樹脂組成物および熱硬化性樹脂からなる接着層を積層させた写真乳剤面保護層転写シートであって、前記写真乳剤面保護層が離型剤として、分子構造中にブロック共重合部分とグラフト共重合部分とを有し、且つ幹鎖及び枝鎖の少なくとも一方にシロキサンを含むシリコーン共重合系電離放射線硬化型樹脂を含有することを特徴とする写真乳剤面保護層転写シート。

【請求項2】 前記透明支持体の写真乳剤面保護層と接する側の表面の純水に対する接触角が90度以上であることを特徴とする請求項1記載の写真乳剤面保護層転写シート。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載された写真乳剤面保護層転写シートを、

未硬化の接着層が乳剤面に接するよう貼り合わせる工程と、

透明支持体側から電離放射線を照射して未硬化の接着層を硬化させて乳剤面に接着させる工程と、

透明支持体を剥離し、写真乳剤面保護層及び接着層を乳剤面上に残存せしめる工程と、からなることを特徴とする写真乳剤面保護層の形成方法。

【請求項4】 請求項3記載の写真乳剤面保護層の形成方法により写真乳剤面保護層が形成された保護層付きフォトマスク。

【請求項5】 前記写真乳剤面保護層に粘着テープを貼合し剥離する時の剥離強度が1～50g/12mmであり、かつJIS K5400の鉛筆ひっかき試験に準じて測定した写真乳剤面保護層の鉛筆硬度がH以上であることを特徴とする請求項4記載の保護層付きフォトマスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プリント配線基板やディスプレイパネルのパターン形成に用いられるフォトマスク及び製版用フォトマスク等の乳剤面に保護層を転写するために使用される転写シート、および保護層によって乳剤面が保護されたフォトマスクに関する。特に粘着性を有するフォトレジスト（例えばソルダーレジスト）で密着露光を行う際の乳剤面保護として有効である。

【0002】

【従来の技術】 各種材料の表面を保護する方法として、ポリエステルフィルム等の薄いフィルムの片面に粘着剤層を設けた保護シートを対象物の表面に貼り付ける方法や、能型性を有するフィルム上に保護層を設け、粘着剤や接着剤を介して対象物の表面に保護層を転写する方法等が知られている。このような粘着剤や接着剤を介して対象物の表面に保護層を転写する場合、薄い保護層を設

けることができるという利点はあるものの、粘着剤層又は接着剤層の強度が保護層より弱く、全体としては十分な強度が得られないという欠点があった。この問題を解決するため、各種検討が行われている。

【0003】 例えば特開昭64-18698号及び特開平4-201478号の各公報には能型性シートの離型性面に、未硬化状態において固体であると共に熱可塑性である電離放射線硬化性樹脂からなる保護層及び接着層が開示されている。また、特開平7-125496号公報には離型性を有する基材フィルム上に紫外線硬化樹脂塗料を完全に硬化させるに必要な紫外線照射量の約1/3～2/3量の紫外線照射量を照射して形成されるゲル化状態にある非粘着・半硬化状態の硬化層、並びに下塗り層を設けた転写シートが開示されている。

【0004】 しかしながら、これらの転写シートにおいては対象物表面に接する層が非粘着性であり、転写層と対象物表面とを接着するために、貼合の際に加熱処理を行ったり対象物表面にさらに紫外線硬化型樹脂を塗布する必要があり、工程が複雑となる問題があった。また、熱や溶剤に弱い材料（例えばフォトマスク等に利用される写真フィルムの乳剤面）に対しては転写することができないという問題もあった。更に、特開昭61-258742号公報には、支持体上から剥離可能であると共に接着性を有する保護層を、単独または熱融着層及び感圧接着層を介して対象物表面に転写する方法も提案されているが、この方法の場合にも転写時に加熱が必要であり、加熱を避けるために感圧接着層を用いると保護層としての表面強度が低下するという欠点があった。

【0005】 一方、フォトマスクは通常、透明基材とその基材上に設けられた乳剤層からなり、フォトプロッター等の装置による露光、水洗等による現像、定着、乾燥を経て、CADシステム等で作成したパターンが再現されたシートである。そして、目的のパターンが形成されたフォトマスクは、所謂フォトエッチング工程における原稿として使用される場合が多い。即ち、感光性樹脂を含んだ層は、密着、若しくは僅かなギャップを持って接した状態のフォトマスクを通して露光され、次いで現像、乾燥されて、フォトマスクのパターンに応じたパターンを形成することが出来る。

【0006】 ところで、フォトマスクに用いられる乳剤層の主成分はゼラチンであり、その鉛筆硬度は2B以下である。従って、上記フォトエッチング工程において、特別に保護層を設けることなしに、対象物である感光性樹脂層に対して乳剤層面を密着露光した場合には、フォトマスク表面にキズが入りパターンデータが一部失われることがある。また、微生物による汚染により、フォトマスク上の情報が失われたりミスショットの原因となる。

【0007】 そこで、従来は、未保護フォトマスク（本明細書においては、保護層等が設けられておらず、乳剤

(3)

特開2003-344982

3

4

層表面がむき出しの状態になっているフォトマスクを未保護フォトマスクという)の乳剤面に市販の粘着剤付フィルムを貼りつけて、上記欠点を消していた。しかしながら、この様な粘着剤付フィルムは、粘着剤層が軟らかい為、硬い異物等による傷が付きやすく、また、フィルム自体に擦り傷が入るなどの欠点があった。従って、フォトマスクの使用回数が増えると保護層の貼り替え作業が必要となるので、保護層としての機能が充分であると言えるものではなかった。

【0008】上記欠点を改善する為に、粘着剤付きフィルム10のフィルム厚さを大きくすると、保護層としての強度が強くなるものの、フォトマスクの光学特性の一つである紫外線の透過率が低下する結果、露光時間を延長しなければならなくなるばかりか、光の反射、屈折、散乱の影響が顕在化し、高精度のパターン化が不可能になる。即ち、粘着剤付きフィルムを用いた場合には、前述した光学特性面での問題がなくなる程度の厚さにすると、保護層としての強度が保たれず(鉛筆硬度は2B程度)、フォトマスクに傷が入りやすいという欠点を改善することはできない。更にフィルムが薄いと未保護フォトマスクへの貼り付けの際に破れが入り易く、作業性に劣る。したがって粘着剤付きフィルムでは、保護層としての十分な強度並びに良好な紫外線透過率と作業性をすべて満足させることは難しい。

【0009】また、特開平11-305420号公報に記載があるように、未保護フォトマスクにスプレーコート、スピンコート、ディップコート等の、種々の方法により塗料を塗布し、次いで乾燥と同時に熱硬化させることによって保護層を設けるという試みが為されている。しかしながら、このような方法では、18~72時間の加熱エージングが必要であるために乳剤面を損ねる恐れがある上、塗布プロセス(ウェットプロセス)での膜厚管理が難しい上、作業環境への配慮が必要だった。前記欠点を消す発明として国際公開WO 01/92957には写真乳剤面保護層が、親水性基を有する単官能アクリレート及び多官能アクリレート更にポリアミンを含む電離放射線硬化型樹脂を含有することを特徴とし、フォトマスク上に形成した保護層が鉛筆硬度H以上の発明が開示されている。この発明は、ガラスマスクなどで一般的に行われるプロキシミティ露光においては優れた保護層である。しかし、液状レジスト(ソルダレジスト等)の印刷時の様にフォトマスクとレジストを接触させて露光を行う用途では、未硬化のレジストが保護層に付着し易く、レジストが付着したままのマスクを使用して上記フォトエッチング工程を行った場合やはりミスマッチを引き起こす。このためマスク保護層に付着したレジストを拭き取る作業が必要となる。その結果、単位時間に処理できるプリント板の枚数が限られるという問題があった。この問題に対しては、離型性成分を含んだスプレーを保護層の上に吹き付け、溶媒を揮発させて使用する

方法があるがこの方法では、レジストへの離型成分の転移が多く、また使用回数が増えると離型性を損なうという課題があった。

【0010】さらに上記WO 01/92957記載の発明において表面離型性を得ようとした場合、写真乳剤面保護層成分中にシリコン等の離型成分を添加することが類推できるが、シリコン系材料はコーティングした塗工表面に配向する性質があり、透明支持体と接する界面側が最終支持体であるフォトマスク最上面に現れる転写タイプでは十分な離型性が得られず、逆に接着層との密着性を低下させてしまうという課題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、長期連続使用しても表面離型性に優れると共に耐傷性にも優れた写真乳剤面保護層転写シート及び写真乳剤面保護層の形成方法並びに保護層付きフォトマスクを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る写真乳剤面保護層転写シートは、離型性を有する透明支持体の離型処理面上に、順に電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する写真乳剤面保護層、親水性基を有する単官能アクリレートを含む電離放射線硬化型樹脂組成物および熱硬化性樹脂からなる接着層を積層させた写真乳剤面保護層転写シートであって、前記写真乳剤面保護層が離型剤として、分子構造中にブロック共重合部分とグラフト共重合部分とを有し、且つ幹鎖及び枝鎖の少なくとも一方にシロキサンを含むシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂を含有する。このような構成にすることにより、長期連続使用しても表面離型性に優れると共に写真乳剤面への密着も優れた保護層を形成する転写シートが得られる。また、前記透明支持体の写真乳剤面保護層と接する側の表面の純水に対する接触角が90度以上であることが好ましい。特に純水に対する接触角が90度以上である支持体を用いれば更に写真乳剤面保護層の表面離型性は向上する。

【0013】本発明に係る写真乳剤面保護層転写シートを用いて、未硬化の接着層が乳剤面に接するよう貼り合わせる工程と、透明支持体側から電離放射線を照射して未硬化の接着層を硬化させて乳剤面に接着させる工程と、透明支持体を剥離し、写真乳剤面保護層及び接着層を乳剤面上に残存せしめる工程とから、写真乳剤面保護層を形成することができる。また、本発明の保護層付きフォトマスクは、このような写真乳剤面保護層の形成方法により写真乳剤面保護層が形成されたものである。

【0014】また、こうして形成される写真乳剤面保護層に粘着テープを貼台し剥離する時の剥離強度が1~50g/12mmであり、かつJIS K5400の鉛筆引っかかり試験に導いて測定した写真乳剤面保護層の鉛筆硬度がH以上である。表面離型特性は、写真乳剤面保護層

(4)

特開2003-344982

5

表面に粘着テープを貼合し、剥離するときの剥離強度が1～150g/12mmであれば液状レジスト（ソルダレジスト等）の印刷時にフォトマスクとレジストを真空密着させて露光する用途においてもレジストが保護層付きフォトマスクに付着することなく露光作業を繰り返すことができる。特に、剥離強度を1～40g/12mmにすることにより更に露光後のレジストを剥離する作業を容易に行うことができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳しく説明する。図1は本発明に係る転写シートの一実施形態を示す断面図である。本実施形態の転写シート10は、離型性を有する透明支持体1の離型処理面に、離型性を付与した写真乳剤面保護層2を、さらに該保護層2上に粘着性を有する未硬化の電離放射線硬化型樹脂及び熱硬化性樹脂を含有する接着層3を設けている。該接着層3の上にはカバーシート4を設けている。

【0016】本発明の転写シートに使用される離型性を有する透明支持体1としては、支持体上に設けた写真乳剤面保護層2が剥離可能であり、公知の材料の中から適宜選択して用いることが出来るが、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、トリアセテートなどを主成分とした透明プラスチックフィルムが適している。支持体の厚さには、特に制限はないが約20～150μmであると、対象物への転写時に皺や気泡が入り難く、作業性に優れる。

【0017】また、本発明においては、塗工層の転写を容易にするため、離型処理基材を支持体として用いる。このような離型処理基材としては、シリコン、又はテフロン（登録商標）等が塗布されている市販の剥離フィルムの他、シート状基材上にウレタン樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル、ポリオレフィンのいずれか、あるいはこれらの混合物を含んだ塗工液を、乾燥後の厚さが0.1～5μm、より好ましくは1～2μmとなる様に塗布、乾燥して離型層を設けて使用する事が出来る。ここで、基材フィルムの離型処理面の純水に対する接触角が高いほど写真乳剤面保護層の離型性能も向上するが、特に基材フィルムの離型処理面の純水に対する接触角が90度以上であれば得られる写真乳剤面保護層は、十分な離型性が得られる。しかし、接触角が90度未満の基材を使用した場合、シリコン材料の保護層表面への配向が弱く、接着層側界面に配向するため写真乳剤面保護層表面は十分な離型性が得られにくい。

【0018】また、上記支持体の離型層に顔料を添加してマット調とした場合、その上に塗設される接着層又は保護層にマットパターンが形成され、結果として最表面がマット化された保護層を対象物に供することが可能である。すなわち、本発明においては転写された保護層の

6

最表面は支持体の剥離面と同様の表面形状を有する。支持体の剥離面が平滑であれば転写された保護層の最表面はクリア（平滑）であり、剥離面がマット調の場合は、転写された保護層の最表面はマット化される。マット調の離型層は、樹脂100重量部に対して、上記フィラーを5重量部以上添加することで、容易に得られる。

【0019】最表面がマット化された保護層は層内には顔料を含有しないため、層内での光線の散乱が無い。このため、精細パターンの再現が可能となりフォトマスクの保護層として有利に用いることができる。例えば、プリント配線基盤上のフォトレジストにパターンを形成させる場合、フォトマスクとプリント配線基盤上のフォトレジスト面を減圧により十分密着させて露光が行われる。この場合フォトマスクの保護層がマット化されていれば、プリント配線基盤上のフォトレジストとの間の空気の抜けがスムーズになるため、両者間の残存気泡の発生を抑制できる。残存気泡は、パターン露光の際、光線の屈折、反射、散乱の原因となり、パターン再現を妨げる。

【0020】本発明においては、支持体1を剥離する前に電離放射線照射によって接着層を硬化するため、支持体の電離放射線の透過率が高いことが好ましい。具体的には、電離放射線の透過率が50%以上であることが好ましく、80%以上であることが更に好ましい。本発明でいう電離放射線とは電磁波の内物質を電離させる能力を有するものをいい、様々なものがあるが、工業的に利用できるのは紫外線もしくは電子線であり、このほかガンマ線なども利用できる。実用的には紫外線が好ましく、光源としては、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等が適している。

【0021】本発明において写真乳剤面保護層2は、離型剤としてブロッカーグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂を含む電離放射線硬化型樹脂組成物を主成分とした離型性を有する層である。ここで、ブロッカーグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂とは、分子構造中にブロッカー共重合部分とグラフト共重合部分を有し、且つ幹鎖及び枝鎖の少なくとも一方にシロキサンを含むシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂である。

【0022】電離放射線硬化型樹脂は電離放射線を照射することで硬化するものであればいずれを用いてもよいが、具体的には、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレートなどのオリゴマー及びモノマーをあげることができる。離型剤として上記ブロッカーグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂を使用した場合に、がいブロッカーグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂を混合する電離放射線硬化型樹脂組成物構造中に架橋することができ、保護層表面の離型性を向上させると共に、耐久性も向上させることが

(5)

特開2003-344982

7

できる。保護層表面の離型性を調整する目的でさらに、ビニル基含有反応性シリコンなどを添加することでもできる。しかし、上記ブロックグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂を使用せず、その他のシリコン材料、例えばブロックタイプのシリコン共重合系電離放射線樹脂やシリコン変性アクリル樹脂のみを使用した場合、離型性を向上させることはできるが耐久性は不十分であった。上記ブロックグラフトタイプのシリコン共重合系電離放射線硬化型樹脂の配合比は特に限定するものではないが、保護層の表面離型性が充分発現し、紫外線透過率を損なわない程度がよく、配合比は1〜60重量部が好ましい。

【0023】本発明の転写シートに使用する接着層3における電離放射線硬化型樹脂は、電離放射線を照射することで硬化するものであればいずれを用いても良いが、具体的には、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、シリコン系(メタ)アクリレートなどのオリゴマー及びモノマーをあげることができる。これらの樹脂の中から、親水性基を有する単官能(メタ)アクリレートと2官能基以上を有する多官能(メタ)アクリレートを混合して使用する。親水性基を有する単官能(メタ)アクリレートの配合は、保護層に柔軟性を与え、フォトマスク乳剤面との密着性を著しく向上させることができる。また、親水性基を有することにより保護層の表面抵抗を下げる効果があり、帯電防止性も付与される。フォトマスク表面の帯電防止はゴミ、異物の付着防止となるため、大きな利点となる。接着層における電離放射線硬化型樹脂の配合比は20〜50重量%が好ましい。

【0024】また、多官能(メタ)アクリレートの配合は、保護層の表面強度を高め、耐溶剤性を付与することができる。ただし、樹脂の粘度が高いと、フォトマスク乳剤面のパターン段差部への接着層の追従性が悪くなり、気泡が混入してしまう。気泡混入を防止するためには、低粘度の樹脂を選択した方が好ましく、B型粘度で1000cps./25℃以下の樹脂が好適である。ただし、このB型粘度で1000cps./25℃以下の樹脂は、未硬化の状態では流動性を有するため、巻き取り状の製品形態の場合、端部から該樹脂がはみ出す等の問題が生じるので好ましくない。そこで本発明においては、少なくとも1種の熱硬化性樹脂又は熱により反応する樹脂を電離放射線硬化型樹脂と適量配合し、熱硬化させることにより接着層の凝集力を調整し適度な粘着性を得ることができる。

【0025】本発明で使用する熱硬化性樹脂とは、加熱により硬化する樹脂をいう。このような樹脂としては尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂等を用いることができる。本発明においてはこれらの樹脂の代わりに又はこれらの樹脂と共に、熱により電離放射線硬化型樹脂と反応する少なくとも1種の樹脂を用いることができる。こ

8

のようにすることにより、硬化後の層強度が強くなるので好ましい。

【0026】本発明で最も好ましく用いられる熱により電離放射線硬化型樹脂と反応する樹脂は、アクリル系不飽和結合への活性水素(例えば活性アミン水素)の付加反応により硬化する樹脂である。このような樹脂としては、第1級又は第2級アミノ基を有するポリアミンを上げることができる。アクリル系飽和結合を有する電離放射線硬化型樹脂(モノマーまたはオリゴマーが添加されていても良い)中に第1級又は第2級アミノ基を有するポリアミンから選択される少なくとも1種のポリアミンを添加することによってマイケル付加反応が起こり、粘着性が生じる。粘着性の調整という観点から、前記ポリアミンの幹鎖がアクリル系であり枝鎖がアクリルアミド系であるアクリル系グラフト共重合体(線形ポリマー)であることが特に好ましく、この場合には帯電防止にも効果的である。上記熱硬化性樹脂及び熱により電離放射線硬化型樹脂と反応する樹脂は、それぞれ単独で使っても、複数の樹脂を配合して用いても良い。

【0027】本発明においては、接着層塗料を塗布乾燥するときの乾燥熱により熱硬化性樹脂を硬化する方法がコストの点から好ましく用いられる。このため、支持体の軟化温度より反応温度が高い樹脂は好ましくない。反応温度が約60℃〜130℃で反応が開始する樹脂を選択すると好ましい。

【0028】本発明の接着層3は粘着性を有するため、図1に示すように必要に応じてカバーフィルム(以下、セパレーターと称する)4を設けることができる。本発明の転写シートを巻き取りの製品とするためには、支持体1の接着層を設けた側の面の反対面が離型処理されているか、若しくは離型処理されたフィルム(セパレーター)を乾燥後の接着層に貼り合わせると作業効率の点から好ましい。

【0029】セパレーター4は、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のプラスチックフィルム、紙等のシートにシリコン等の離型剤を塗布したものが使用できる。厚みとしては4〜200μm、作業性の点でより好ましくは12〜50μmが適している。本発明の転写シートを対象物に貼り合わせる際には、上記セパレーター4は除去される。

【0030】本発明の転写シートにおいては、接着層3の粘着力にて対象物上に仮接着した後、支持体1を通して、又は支持体1を除去して電離放射線を照射する。電離放射線照射により接着層3は硬化し、対象物と充分に接着する。接着層3が対象物表面と完全に接着するためには必要な照射量は光重合開始剤の種類、樹脂組成、蒸気ランプの種類等により適宜調整可能であるが、30〜1000mJ程度の照射量が好ましく、保管取り扱い上からは100mJ以上、硬化時間短縮の観点から500mJ以下が更に好ましい。

9

【0031】本発明において、支持体1上に写真乳剤面保護層2を形成した後に接着層3を設けると、接着層3を設ける前に写真乳剤面保護層2を硬化すると接着層3の塗工性が向上するため好ましい。ただし、硬化が進みすぎた場合保護層として接着体に転写露光を行った後の写真乳剤面保護層2と接着層3との密着性が悪くなる。したがって、365nmの紫外線照射量としては30~300mJ/cm²が好ましい。また、対象物に転写する層全体の厚さが厚すぎると転写時に割れる恐れがあり、また、厚さが薄すぎると写真乳剤面保護層として十分な機能を果たさない。このため、写真乳剤面保護層厚は1~5μm、接着剤層厚は3~10μmであると好ましい。転写する層全体の厚さは1~15μmが好ましく、さらには1~8μmとすることが好適である。各塗工層には、シリカ、コロイダルシリカ、マイカ、二酸化チタン、アルミナ、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、等を添加することが可能であるが、光線の散乱の原因となり、良好な光学特性が維持出来なくなるため、上記樹脂100重量部に対して5重量部以下が好ましく、無添加が更に好ましい。

【0032】本発明の転写シートにおける写真乳剤面保護層2、及び接着層3には、重合開始剤、レベリング剤、防曇剤、着色剤、紫外線吸収剤、可塑剤、シリコンなどの助剤を本発明の効果を損なわない程度に含有することができる。また、本発明の転写シートにおける支持体1の離型層、写真乳剤面保護層2、及び接着層3は、バーコーター、ロールコーター、キスコーター、カーテンコーター、ダイコーターブレードコーター、コンマコーターなどの公知の塗工機を適宜選択して使用し、塗料を塗布して形成することが出来る。また、この様に支持体に塗料を塗布した後は、エアフローティングドライヤー、赤外線ドライヤーなど公知の乾燥機を用いて乾燥することができる。本発明において写真乳剤面保護層2、接着層3、及び支持体1の離型層を設けるに当たり、複数の層を連続した単一の塗工設備(乾燥機を含む)で設けることが生産性が上がるのは当然である。

【0033】

【実施例】本発明を更に詳しく説明するために以下に実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中の「部」は全て重量部を示す。

【0034】実施例1

①写真乳剤面保護層の作製

片面にシリコンが塗布された二軸延伸した厚さ50μmのポリエステルフィルムの処理面(純水に対する接触角87.6度)に下記組成の保護層形成液をロールコーターで塗布し、100℃で1分間乾燥させ、高圧水銀灯にて365nmの積算露光量が150mJ/cm²になるように露光し、約2μmの写真乳剤面保護層を形成した。

＜写真乳剤面保護層形成液＞

(電離放射線硬化型樹脂)

(6)

特開2003-344982

10

(a) ブロック-グラフトタイプのシリコン共重合系多官能アクリレート：(ダイアロマー7109UV：大日精化(株)製の商品名)2.0部

(b) ポリエステル系多官能アクリレート：(アロニックスM-8100：東亜合成(株)製の商品名)7.9部

(c) ビニル基含有シリコン：XF40-A.1978：信越化学工業(株)製の商品名)0.3部

(d) 反応開始剤：(イルガキュア184：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製の商品名)0.5部

(e) 希釈剤：メチルエチルケトン35.7部、トルエン35.7部、エチルセロソルブ17.9部

【0035】②接着層の作製

①で作成した保護層の上に下記組成の接着層形成液をロールコーターで塗布し、120℃で1分間乾燥させ約6μmの接着層を形成した。

＜接着層形成液＞

(電離放射線硬化型樹脂)

(a) 多官能アクリレート：(サンラッドH-601：三洋化成(株)製の商品名)19.2部

(b) 単官能アクリレート：(アロニックスM-5400：東亜合成(株)製の商品名)6.4部

(c) ポリアミン(幹鎖がアクリル系で枝鎖がN-メチロールアクリルアミドであるアクリル系グラフト共重合体(L-40M)：綜研化学(株)の商品名)5.7.6部

(d) 反応開始剤：(イルガキュア369：チバ・スペシャリティー・ケミカルズ(株)製の商品名)0.2部

(e) 希釈剤：メチルエチルケトン：6.6部、トルエン：6.7部、エチルセロソルブ：3.3部

【0036】③転写シートの作製

①で作製した未硬化の接着層面に、片面にシリコンが塗布された25μmポリエステルフィルムをセパレーターとして貼り合わせ、転写シートを作成した。

【0037】④保護層付きフォトマスクの作製

図2に示したラミネータを用いて保護層付きフォトマスクを作製した。同図中、20はフォトマスク、30は加圧ロール対、40は転写シートロール、50はセパレーター巻取ロールである。すなわち、上記の様に得られた転写シート10のセパレーター4を剥がして、基材がプラスチックフィルムであるフォトマスク20及び基材がガラスであるフォトマスク20に上記ラミネーターで貼り合わせ、高圧水銀灯を用いて、365nmの積算露光量が450mJ/cm²になるようにポリエステルフィルム側から露光した後、支持体であるポリエステルフィルムを剥離すると、フォトマスク20上に保護層が形成された。こうしてフォトマスク上に形成された保護層は、後記表1に示すように、表面が硬く耐傷性に優れており、乳剤面との密着性も良かった。さらに、光学特性、

11

耐薬品性、離型性にも優れていた。

【0038】実施例2

実施例1における基材フィルムが、処置面の純水に対する接触角が100、9度であるものを使用した他はすべて実施例1と同様にして転写シート及び保護層付きフォトマスクを作成した。表1に示すように、フォトマスク上に形成された保護層は表面硬度、密着性、耐薬品性、光学特性に優れた保護層が得られ、表面離型性は、実施例1で得られたものに比べてさらに向上した。また、耐久性についてはメタノールやトルエン拭き取り後も持続

【0039】比較例1

実施例1における保護層形成液及び接着層形成液を以下の様に代えた他は、全て実施例1と同様に行い、転写シートを得た。

<保護層形成液>

(電解放射線硬化型樹脂)

- (a) 多官能アクリレート (サンラッドH-601: 三洋化成(株)製の商品名): 7部
- (b) α,ω -塩含有単官能アクリレート (アロニックスM-5400: 東亜合成(株)製の商品名): 4部
- (c) ポリアミン (幹鎖がアクリル系で枝鎖がN-メチロールアクリルアミドであるアクリル系グラフト共重合体(L-40M): 綜研化学(株)製の商品名): 18部
- (d) 反応開始剤: ルシリン TPO (BASFジャパン(株)製の商品名): 0.1部
- (e) 希釈剤: トルエン: 28.4部、メチルエチルケトン: 28.4部、エチルセロソルブ: 14.1部

【0040】<接着層形成液>

(電解放射線硬化型樹脂)

- (a) 多官能アクリレート (サンラッドH-601: 三洋化成(株)製の商品名): 8部
- (b) α,ω -塩含有単官能アクリレート (アロニックスM-5400: 東亜合成(株)製の商品名): 13部
- (c) ポリアミン (幹鎖がアクリル系で枝鎖がN-メチロールアクリルアミドであるアクリル系グラフト共重合体(L-40M): 綜研化学(株)製の商品名): 36部
- (d) 反応開始剤: ルシリン TPO (BASFジャパン(株)製の商品名): 0.1部
- (e) 希釈剤: トルエン: 17.2部、メチルエチルケトン: 17.2部、エチルセロソルブ: 8.5部

【0041】得られた、転写シートを用い、実施例1と同様にして保護層付きフォトマスクを作製した。フォトマスク上に形成された保護層は表1に示すように、表面

(7)

特開2003-344982

12

硬度、密着性、耐薬品性、光学特性に優れた保護層が得られた。しかし、表面離型性が不十分であった。

【0042】比較例2

厚さ6 μm の透明PETフィルムの片面に以下の離型層形成液をロールコーターで塗布し、80℃で3分間乾燥した後、40℃48時間のエージング処理を経て、厚さ約1 μm の離型層を形成した。次にその裏面に以下の粘着剤層形成液をロールコーターで塗布し、80℃で2分間乾燥させ、厚さ約3 μm の粘着剤層を形成させた。

【0043】<離型層形成液>

- (a) シリコン変成アクリル樹脂 (SG-540S A: 帝国化学産業(株)製の商品名): 3部
- (b) アクリルポリオール (サーモラックS2000: 綜研化学(株)製の商品名): 17部
- (c) イソシアネート (タケネートD-110N: 武田薬品(株)製の商品名): 8部
- (d) 希釈剤: トルエン36部、メチルエチルケトン: 36部

<粘着剤層形成液>

- (a) アクリルポリオール (SKダイナ: 綜研化学(株)製の商品名): 100部
- (b) イソシアネート (TD-75: 綜研化学(株)製の商品名): 0.2部
- (c) 酢酸エチル: 2部

【0044】この粘着剤層上に、片面にシリコンが塗布された25 μm ポリエステルフィルムをセパレーターとして貼り合わせ、表面保護フィルムを作製した。上記の様に作製された表面保護フィルムのセパレーターを剥がして、フィルムフォトマスク及びガラスフォトマスクにラミネーターで貼り合せ、保護層を形成した。表1に示すように、光学特性、離型性は良好であったが、表面硬度が弱く、ガラス板上での鉛筆引っかき値は2Bであった。

【0045】比較例3

実施例2における保護層形成液を以下の様に代えた他は、全て実施例2と同様にして転写シート及び保護層付きフォトマスクを作成した。

<保護層形成液>

(電解放射線硬化型樹脂)

- (a) ブロックタイプのシリコン共重合系多官能アクリレート: (ダイアロマー7105UV: 大日精化(株)製の商品名) 2.0部
- (b) ポリエステル系多官能アクリレート: (アロニックスM-8100: 東亜合成(株)製の商品名) 7.9部
- (c) ビニル基含有シリコン: XF40-A1978: 信越化学工業(株)製の商品名) 0.3部
- (d) 反応開始剤: (イルガキュア184: チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製の商品名) 0.5部
- (e) 希釈剤: メチルエチルケトン: 35.7部、トル

(8)

特開2003-344982

13

エン：35.7部、エチルセロソルブ：17.9部
 【0046】得られた転写シートを用い、実施例1と同様に保護層付きのフォトマスクを作製した。フォトマスク上に形成された保護層は表1に示すように、表面硬度、密着性、耐薬品性、光学特性に優れる保護層が得られた。しかし、硬化層形成液に離型剤として上記ブロックタイプのシリコーン共重合系電離放射線硬化型樹脂以外を添加したのでは表面離型性における耐久性が弱かった。

【0047】比較例4

実施例1における保護層形成液を以下の様に代えた他は、全て実施例1と同様に行い、転写シートを得た。

<保護層形成液>

(電離放射線硬化型樹脂)

- (a) 多官能アクリレート (サンラッドH-601：三洋化成(株)製の商品名)：7部
 (b) COOH基含有単官能アクリレート (アロニックスM-5400：東亜化成(株)製の商品名)：4部
 (c) ポリアミン (幹鎖がアクリル系で枝鎖がN-メチル

14

- * ロールアクリルアミドであるアクリル系グラフト共重合体 (L-40M)：綜研化学(株)の商品名)：18部
 (d) シリコーン変成アクリル樹脂 (SG-540S A：帝国化学産業(株)製の商品名)：0.3部
 (e) 反応開始剤：ルシリン TPO (BASFジャパン(株)製の商品名)：0.1部
 (f) 希釈剤：トルエン：28.25部、メチルエチルケトン：28.25部、エチルセロソルブ：14.1部

【0048】得られた転写シートを用い、実施例1と同様に保護層付きフォトマスクを作製した。表1に示すように、フォトマスク上に形成された保護層は表面硬度、密着性、耐薬品性に優れる保護層が得られた。しかし、硬化層形成液に離型剤として本発明のようなブロック/グラフトタイプのシリコーン共重合系電離放射線硬化型樹脂以外のものを添加したのでは離型性が不十分であった。以上の結果を下記表1にまとめる。

【0049】

【表1】

	基材フィルム処理面 接触角(対純水)	鉛筆硬度	密着性(%)	透過率(%)	離型性(gf/12mm幅)			
					初期(注1)	耐久性1(注2)	耐久性2(注3)	耐久性3(注4)
実施例1	87.8°	H	100	85	97	104	110	105
実施例2	100.8°	H	100	89	4	20	8	35
比較例1	87.8°	2H	100	88	358	380	371	357
比較例2	-	2B	100	83	2	10	14	注5
比較例3	100.8°	H	100	87	3	注5	90	45
比較例4	87.8°	2H	100	85	216	266	340	344

【0050】(評価方法)

鉛筆硬度：保護層付きフォトマスクをガラス板上に設置し、硬化層の硬さを鉛筆引っかかり試験(JIS K 5400に準じる)で評価した。鉛筆引っかかり値を測定する。

密着性：乳剤面と保護層または硬化層と接着層の密着性をクロスハッチ試験(JIS K 5400に準じる)で評価した。

透過率：青板ガラス(2mm厚)上に保護層及び保護フィルムを設けて、分光光度計(日立 分光光度計U-3310)で測定された365nmにおける透過率(365nmにおける青板ガラス単体の透過率は89%)。

離型性：保護層表面に12mm幅セキスイセロテープ(登録商標)(清水化学工業(株)製)を貼合し速度300mm/分、180度剥離を行った時の剥離力を測定する。

注1) 保護層形成直後の表面離型性

注2) 保護層表面を毎回新しいセキスイセロテープ(登録商標)(清水化学工業(株)製)を使用して貼合・剥離を100回繰り返した後の表面離型性

注3) 保護層表面をアルコールを含ませた布を用いて100回ラッピングした後の表面離型性

注4) 保護層表面をトルエンを含ませた布を用いて100回ラッピングした後の表面離型性

注5) 写真乳剤面保護層に割れが発生

【0051】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、請求項1の発明によれば、離型性を有する透明支持体の離型処理面上に、順に電離放射線硬化型樹脂組成物を含有する写真乳剤面保護層、親水性基を有する単官能アクリレートを含む電離放射線硬化型樹脂組成物および熱硬化性樹脂からなる接着層を積層し、この写真乳剤面保護層が離型剤として、分子構造中にブロック共重合部分とグラフト共重合部分とを有し且つ幹鎖及び枝鎖の少なくとも一方にシロキサンを含むシリコーン共重合系電離放射線硬化型樹脂を含有することにより、液状レジストなど粘着性の高いレジストに減圧密着した場合にも容易に剥離できしかも汚れがつかない。更に離型剤を含む電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化後は幹鎖骨格に組み込まれるため耐久性を有する。更に接着層が主として親水性基を有する単官能(メタ)アクリレートとアクリロイル基の数が2以上の多官能(メタ)アクリレートを含む電離放射線硬化型樹脂組成物及び熱硬化性樹脂からなる電離放射線硬

(9)

特開2003-344982

15

化型樹脂を含有するため、成型性を有すると同時に耐傷性に優れ且つ乳剤面との密着性に優れ、帯電防止性のある保護層を付与することができる。

【0052】また、請求項2の発明によれば、前記透明支持体の写真乳剤面保護層と接する側の表面の純水に対する接触角が90度以上であることにより、乳剤面保護層の表面剥離性は更に向上する。また、請求項3の発明によれば、上記写真乳剤面保護層転写シートを用いて容易に写真乳剤面保護層を形成することができる。また、請求項4の発明によれば、上記転写シートを用いて写真乳剤面保護層が形成された保護層付きフォトマスクは、長期連続使用しても表面成型性に優れ且つ耐傷性に優れた保護層を有するので、長期間安定に使用出来る。また、請求項5の発明によれば、形成された写真乳剤面保護層に粘着テープを貼合し剥離する時の剥離強度が1～50q/12mmであり、かつJIS K5400の鉛筆 *

*引っかかり試験に準じて測定した写真乳剤面保護層の鉛筆硬度がH以上であることにより、レジストとの剥離作業を繰り返す容易に行え、保護層が硬く耐傷性に優れる。

【図面の簡単な説明】

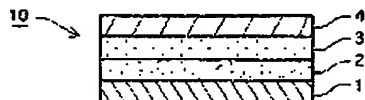
【図1】本発明の転写シートの一実施形態を示す断面構成図である。

【図2】本発明の転写シートを用いてフォトマスク上に保護層を形成する工程を示す構成図である。

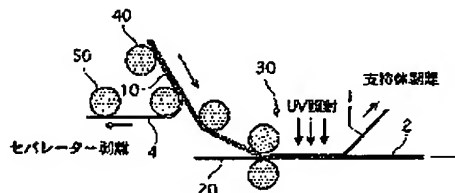
【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 写真乳剤面保護層
- 3 接着層
- 4 セパレーター
- 10 転写シート
- 20 フォトマスク

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 俊彦
埼玉県京松山市京平1551 日本製紙株式会社
社東松山事業所内

Fターム(参考) 2H016 AA00
2H095 BB27 BC20